

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-190311

(43)Date of publication of application : 30.07.1993

(51)Int.Cl.

H01F 1/053  
B22F 9/04  
C22C 38/00  
H01F 1/08  
H01F 41/02  
// C23C 8/26

(21)Application number : 04-026017 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 17.01.1992 (72)Inventor : FUKUNO AKIRA  
ISHIZAKA TSUTOMU  
YONEYAMA TETSUTO

## (54) PRODUCTION OF MAGNET AND MAGNETIC POWDER

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a magnet which allows high coercive force and stability by holding particles in nonaqueous solvent or non-oxidizing atmosphere during a finely powdering process, a coating process and the process between such processes.

**CONSTITUTION:** Magnet constituted of the following is manufactured; 5-15atom% of R (R is an element of one or more kinds selected from rare earth elements and that contains Sm as an essential element.), 0.5-25atom% of N and T (T is Fe or Fe and Co.). The method has roughly powdering process which roughly powders mother alloy which contains the R and T so as to provide alloy particles, nitriding process which finely powders nitride particles so as to provide magnetic grains and coating process with forms non-magnetic coat on the surface of the magnet grains. The finely powdering process and the coating process are continually performed in nonaqueous solvent. Thus, magnetic particles which allow high coercive force and low coercive force deterioration in the lapse of time are provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-190311

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053				
B 2 2 F 9/04	E			
C 2 2 C 38/00	3 0 3 D	7325-4K		
H 0 1 F 1/08	A	7371-5E		
		7371-5E	H 0 1 F 1/ 04	A
審査請求 未請求 請求項の数7(全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-26017

(22)出願日 平成4年(1992)1月17日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 福野 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 石坂 力

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 米山 哲人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 磁石の製造方法および磁石粉末

(57)【要約】

【構成】 R (Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む)、NおよびT (TはFe、またはFeおよびCo)を含有する磁石を製造する方法であって、母合金を粗粉碎する粗粉碎工程、窒化処理を施す窒化工程、窒化後に微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程、磁石粒子表面に非磁性被覆を施す被覆工程を有し、微粉碎工程と被覆工程とが、非水系溶媒中または非酸化雰囲気中において連続して行なわれることを特徴とする。

【効果】 磁石粒子表面における酸化層の生成が防がれ、かつ磁石粒子表面に非磁性被覆が形成されるため、保磁力が高く、しかもその経時劣化の小さい磁石粒子が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程と前記被覆工程とが、非水系溶媒中において連続して行なわれることを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項2】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程および前記被覆工程が、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中において行なわれ、前記微粉碎工程から前記被覆工程に移行する際に前記磁石粒子が非酸化性雰囲気中に保持されることを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項3】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子を微粉碎して合金微粒子を得る微粉碎工程と、前記合金微粒子に窒化処理を施して磁石粒子を得る窒化工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程および前記被覆工程が、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中において行なわれ、前記微粉碎工程から前記窒化工程に移行する際に前記合金微粒子が非酸化性雰囲気中に保持され、かつ、前記窒化工程から前記被覆工程に移行する際に前記磁石粒子が非酸化性雰囲気中に保持されることを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項4】 前記非磁性被覆が金属、無機化合物または有機化合物から構成される請求項1ないし3のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【請求項5】 非磁性被覆を形成した前記磁石粒子を樹脂バインダ中に分散して樹脂ボンディッド磁石を作製す

る工程を有する請求項1ないし4のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【請求項6】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）であって、金属から構成される非磁性被覆が表面に形成されており、酸素含有量が6000ppm以下である磁石粒子を含むことを特徴とする磁石粉末。

【請求項7】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）であって、無機化合物または有機化合物から構成される非磁性被覆が表面に形成されている磁石粒子を含むことを特徴とする磁石粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Sm-Fe-N系磁石を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高性能希土類磁石としては、Sm-Co系磁石やNd-Fe-B系磁石が知られているが、近年、新規な希土類磁石の開発が盛んに行なわれている。

【0003】例えば、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ とNとの化合物である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ 付近の組成で、 $4\pi\text{Is} = 15.4\text{ kG}$ 、 $T_c = 470^\circ\text{C}$ 、 $H_A = 14\text{ T}$ の基本物性が得られること、Znをバインダとする金属ボンディッド磁石として10.5MG0eの(BH)maxが得られること、また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 金属間化合物へのNの導入により、キュリー温度が大幅に向上して熱安定性が改良されたことが報告されている(PaperNo.S1.3 at the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA, October 25, 1990. (Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Mellon Institute, Pittsburgh, PA 15213, USA))。

【0004】この報告では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ の粉末をZn粉末と混合してコールドプレスした場合、 $\mu_0 H_c = 0.2\text{ T}$  ( $iH_c = 2\text{ kG}$ )であるが、さらに磁場プレスしてZnの融点付近の温度で熱処理して金属ボンディッド磁石とした場合、 $\mu_0 H_c = 0.6\text{ T}$  ( $iH_c = 6\text{ kG}$ )が得られている。

【0005】上記報告の金属ボンディッド磁石に用いられている磁石粒子は、ほぼ単結晶粒子となる程度の粒径を有し、保磁力発生機構はニュークリエーションタイプである。このため、磁気特性が粒子の表面状態の影響を受け易い。すなわち、粉碎時の機械的衝撃や粒子の酸化等により磁石粒子表面には微小突起等の欠陥が生じ、磁化方向と反対側に磁界が印加されたときに前記欠陥が逆

磁区発生の際となって粒内に磁壁が発生するが、ニュークリエーションタイプの磁石では結晶粒内に磁壁のピンニングサイトがないため容易に磁壁移動が起こるので、保磁力は低い。上記報告では、金属ボンディッド磁石とする際に、溶融した高温のバインダに磁石粒子を接触させ、これにより磁石粒子の表面粗さを減少させて磁壁の発生を抑制し、高い保磁力を得ていると考えられる。

【0006】しかし、金属ボンディッド磁石は、樹脂バインダを用いた樹脂ボンディッド磁石に比べ成形性に劣り、また、比重が大きいので、適用分野が限定されてしまう。

【0007】一方、樹脂ボンディッド磁石では、金属ボンディッド磁石に比べ高保磁力が得られにくい。また、本発明者らは、 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁石粒子を用いた樹脂ボンディッド磁石が、製造直後は比較的高い保磁力を示すが経時的に保磁力の劣化が認められ、特に高温環境で保存した場合に保磁力劣化が著しいことを見いだした。この保磁力劣化の原因は以下のように考えられる。

【0008】 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系の各種磁石の製造に用いられる磁石粒子には微量の酸素が含有される。この磁石粒子は、通常、母合金インゴットを粗粉碎し、次いで窒化処理を施した後、微粉碎することにより製造される。磁石粒子中の酸素は、当初から母合金に含まれるものもあり、各工程において混入するものもある。EP 0 41773 3 A2 には、 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}-\text{H}-\text{O}$ 系磁石粒子が開示されており、この磁石粒子には微粉碎工程において3～6原子%の酸素が混入する旨が記載されている。そして、磁石粒子中において酸素は少なくとも80%が粒子表面から数百オングストローム以内の領域に存在する旨が記載されている。

【0009】本発明者らが、微粉碎後の $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁石粒子表面をEPMAおよび電子線回折により分析すると、表面にはSmおよびFeがアモルファス状態で存在していることがわかった。従って、磁石粒子表面にはSmおよびFeの数十nm程度の酸化物層がアモルファス状態で存在していると考えられる。磁石粒子を200℃程度以上に加熱すると、たとえ不活性ガス雰囲気中であっても前記酸化物層は結晶化してしまう。具体的には、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ と $\alpha-\text{Fe}$ とに分解していると考えられる。また、200℃よりも低い温度であっても、長時間加熱すると同様な結晶化が生じる。

【0010】このような考察から、本発明者らは、磁石粒子表面のアモルファス状態の酸化物層が逆磁区発生を抑制しており、磁石粒子が加熱されると前記酸化物層が結晶化して逆磁区発生防止作用が減少し、保磁力が劣化するという知見に達した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情からなされたものであり、Sm、FeおよびNを含有する磁石を製造する際に、磁石粒子表面の酸化を防ぐこ

とにより、保磁力が高く、しかもその安定性が高い磁石を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

【0013】このような目的は、下記(1)～(7)の本発明により達成される。

(1) R (ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT (ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程と前記被覆工程とが、非水系溶媒中において連続して行なわれることを特徴とする磁石の製造方法。

【0014】(2) R (ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT (ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程および前記被覆工程が、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中において行なわれ、前記微粉碎工程から前記被覆工程に移行する際に前記磁石粒子が非酸化性雰囲気中に保持されることを特徴とする磁石の製造方法。

【0015】(3) R (ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT (ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子を微粉碎して合金微粒子を得る微粉碎工程と、前記合金微粒子に窒化処理を施して磁石粒子を得る窒化工程と、前記磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する被覆工程とを有し、前記微粉碎工程および前記被覆工程が、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中において行なわれ、前記微粉碎工程から前記窒化工程に移行する際に前記合金微粒子が非酸化性雰囲気中に保持され、かつ、前記窒化工程から前記被覆工程に移行する際に前記磁石粒子が非酸化性雰囲気中に保持されることを特徴とする磁石の製造方法。

【0016】(4) 前記非磁性被覆が金属、無機化合物または有機化合物から構成される上記(1)ないし

(3) のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【0017】(5) 非磁性被覆を形成した前記磁石粒子を樹脂バインダ中に分散して樹脂ボンディッド磁石を作製する工程を有する上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【0018】(6) R(ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5~15原子%、Nを0.5~25原子%含有し、残部がT(ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)であって、金属から構成される非磁性被覆が表面に形成されており、酸素含有量が6000ppm以下である磁石粒子を含むことを特徴とする磁石粉末。

【0019】(7) R(ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5~15原子%、Nを0.5~25原子%含有し、残部がT(ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)であって、無機化合物または有機化合物から構成される非磁性被覆が表面に形成されている磁石粒子を含むことを特徴とする磁石粉末。

【0020】

【作用】本発明では、微粉碎工程、被覆工程およびこれらの工程間において、粒子を非水系溶媒中または非酸化性雰囲気中に保持するので、磁石粒子表面の酸化が防止され、アモルファス状態の酸化物層の生成が抑えられる。このため、高温にさらされたときの保磁力劣化が抑えられる。また、逆磁区発生のコアとなる磁石粒子表面の欠陥は非磁性被覆により修復されるため、高い保磁力が得られる。

【0021】従って、非磁性被覆を有する磁石粒子を樹脂ボンディッド磁石に適用した場合、金属ボンディッド磁石と同等の保磁力が得られ、しかも、金属ボンディッド磁石に比べ軽量となり、また、成形の自由度が向上する。

【0022】本発明により製造される磁石粒子は、Sm<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>17</sub>系の合金粒子に窒素(N)を含有させたものである。この磁石粒子はNを含有するためキュリー温度が高く、熱安定性に優れる。また、Nを含有することにより高い飽和磁化が得られ、異方性エネルギーも向上して高い保磁力が得られる。磁気特性の向上は、Nが結晶格子の特定位置に侵入型の固溶をすることにより、Fe原子同士の距離や、Fe原子と希土類金属原子との距離が最適化されるためであると考えられる。

【0023】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。

【0024】<磁石組成>本発明により製造される磁石に含まれる磁石粒子は、R、NおよびTを含有する。

【0025】Rは、Sm単独、あるいはSmおよびその他の希土類元素の1種以上である。Sm以外の希土類元

素としては、例えばY、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等が挙げられる。Sm以外の希土類元素が多すぎると結晶磁気異方性が低下するため、Sm以外の希土類元素はRの70%以下とすることが好ましい。Rの含有率は、5~15原子%、好ましくは7~14原子%とする。Rの含有率が前記範囲未満であると保磁力*i*H<sub>c</sub>が低下し、前記範囲を超えると残留磁束密度*B<sub>r</sub>*が低下してしまう。

【0026】Nの含有率は、0.5~25原子%、好ましくは5~20原子%とする。本発明では、Nの一部に換えてCおよび/またはSiを含有する構成としてもよい。この場合、Nの含有率は0.5原子%以上であり、N、CおよびSiの合計含有率は25原子%以下である。Nの含有率が前記範囲未満となると、キュリー温度の上昇と飽和磁化の向上が不十分であり、N、CおよびSiの合計含有率が前記範囲を超えると*B<sub>r</sub>*が低下する。Nの一部に換えて含有されるCおよび/またはSiは、飽和磁化、保磁力およびキュリー温度向上効果を示す。CおよびSiの合計含有率の下限は特にないが、合計含有率が0.25原子%以上であれば、前記した効果は十分に発揮される。

【0027】なお、磁石粒子のキュリー温度は組成によって異なるが、430~650℃程度である。

【0028】TはFe、またはFeおよびCoであり、T中のFeの含有率は20原子%以上、特に30原子%以上であることが好ましい。T中のFeの含有率が前記範囲未満となると*B<sub>r</sub>*が低下する。なお、T中のFe含有率の上限は特にないが、80原子%を超えると*B<sub>r</sub>*が低下する傾向にある。

【0029】磁石中には、Mn、Ni、Zn等の上記以外の元素が含有されていてもよい。これらの元素の含有率は3重量%以下とすることが好ましい。また、B、O、P、S等の元素が含有されていてもよいが、これらの元素の含有率は2重量%以下とすることが好ましい。

【0030】なお、磁石は、主としてTh<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型の菱面体晶系の結晶構造を有する。

【0031】本発明では、後述するように磁石粒子表面の酸化が防がれるので、磁石粒子自体の酸素含有量が極めて少なく、6000ppm以下、さらには4000ppm以下とすることができる。酸素は微粉碎時に最も混入しやすく、非磁性被覆形成時には余り混入しないので、非磁性被覆が金属から構成される場合、あるいは酸素を含有しない無機化合物や有機化合物から構成される場合には、非磁性被覆を除去せずに測定しても、酸素含有量は上記範囲に収まる。なお、酸素含有量はガス分析法などにより測定できる。一方、非磁性被覆が酸素を構成元素とする無機化合物や有機化合物から構成される場合、非磁性被覆を除去して磁石粒子自体の酸素含有量を測定すればよい。

【0032】なお、磁石粒子には、不可避免的に少なくとも50ppm、通常、250ppm程度以上の酸素が含まれる。

#### 【0033】<非磁性被覆>

【0034】本発明の磁石粉末では、このような磁石粒子表面に非磁性被覆が形成されている。非磁性被覆は、磁石粒子表面における逆磁区発生を抑え、高保磁力を実現する。被覆が磁性を有すると、逆磁区発生防止効果は著しく低くなる。

【0035】非磁性被覆の構成材質は、磁石粒子表面に被覆可能であり、かつ磁石粒子表面の欠陥を修復できるものであれば特に制限はなく、各種の金属、無機化合物、有機化合物等から適宜選択すればよい。金属としては、例えば、Zn、Sn、Cu、In、Pb、Ga、Sb等や、これらを含む合金ないし金属間化合物、無機化合物としては、前記金属の窒化物、炭化物等、有機化合物としては、脂肪酸塩等が好ましく、これらのうち特に、低融点であって、かつ低温でFeと非磁性化合物を形成する元素が好ましい。

【0036】非磁性被覆は磁石粒子全表面を被覆している連続膜であることが好ましいが、上記した組成を有する磁石粒子は結晶磁気異方性エネルギーが大きいので、非磁性被覆は磁石粒子表面の少なくとも一部、好ましくは表面の70%以上を覆っていれば十分な保磁力向上効果が実現する。

【0037】非磁性被覆の厚さは、保磁力向上のためには5nm以上、特に10nm以上であることが好ましい。また、非磁性被覆の厚さの上限は特にないが、樹脂ボンディッド磁石としたときの磁石粒子の充填率を高くし、かつ樹脂ボンディッド磁石製造時に良好な成形性を得るためには、通常、5μm以下、好ましくは100nm未満、より好ましくは90nm以下とする。

【0038】また、磁石粒子と非磁性被覆の合計に対する非磁性被覆の比率は、非磁性被覆の厚さに依存するが、通常、15体積%以下であることが好ましい。非磁性被覆の比率が前記範囲を超えると、樹脂ボンディッド磁石に適用した場合に磁石粒子充填率を高くすることが困難となり、成形性も低下する。

【0039】なお、非磁性被覆中に2個以上の磁石粒子が存在していてもよいが、異方性樹脂ボンディッド磁石とするために磁場配向を行なう場合には、各磁石粒子が独立して非磁性被覆を有していることが好ましい。

【0040】<製造方法>本発明の製造方法は、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程とを有する。

#### 【0041】合金粒子の製造方法

各原料金属や合金を混合し、次いで混合物を溶解、鋳造することにより母合金インゴットを製造し、さらに母合

金インゴットを粗粉碎して合金粒子を製造する。母合金インゴットの組成は、上記組成の磁石が得られるように適宜選択すればよい。

【0042】母合金インゴットの結晶粒径は特に限定されず、後述する微粉碎により単結晶粒子が得られるような寸法とすることが好ましい。

【0043】次に、必要に応じて母合金インゴットに溶体化処理を施す。溶体化処理は、異相を消してインゴットの均質性を向上させるために施される。溶体化処理の条件は特に限定されないが、通常、処理温度は900~1250℃、特に1000~1200℃、処理時間は0.5~60時間程度とすることが好ましい。なお、溶体化処理は種々の雰囲気中で行なうことができるが、不活性ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気、還元性雰囲気、真空中等で行なうことが好ましい。

【0044】次いで、母合金インゴットを粗粉碎して合金粒子とする。合金粒子の平均粒子径は特に限定されないが、十分な耐酸化性を得るためには、合金粒子の平均粒子径を好ましくは2μm以上、より好ましくは10μm以上、さらに好ましくは15μm以上とすることがよく、1000μm程度以下、特に200μm以下とすることが好ましい。

【0045】粉碎手段は特に限定されず、通常の各種粉碎機を用いればよいが、非酸化性雰囲気中で粗粉碎を行なう。

【0046】なお、本発明において平均粒子径とは、篩別により求められた重量平均粒子径D50を意味する。重量平均粒子径D50は、径の小さな粒子から重量を加算していった、その合計重量が全粒子の合計重量の50%となったときの粒子径である。

#### 【0047】窒化粒子の製造方法

次いで、合金粒子に窒化処理を施してNを固溶させ、窒化粒子とする。この窒化処理は窒素雰囲気中で合金粒子に熱処理を施すものであり、これにより合金粒子には窒素が吸収される。上記したようにNを固溶させるためには、窒化処理を下記の条件にて行なうことが好ましい。保持温度は400~700℃、特に450~650℃程度とすることが好ましい。温度保持時間は、0.5~200時間、特に2~100時間程度とすることが好ましい。

【0048】なお、母合金インゴットに水素を吸蔵させて粉砕ないしクラックを生じさせ、さらに合金粒子を大気にさらすことなく窒化処理工程に供すれば、粒子表面の酸化膜の発生を抑えることができるので、窒化処理の際に高い反応性が得られる。

【0049】また、合金に水素を吸蔵させることにより、合金中に微細なガス通路が形成され、続く窒化処理の際に、このガス通路を通して窒素が合金の深部まで侵入するため、Nを容易に固溶させることが可能となる。また、このため、寸法の大きな合金粒子を窒化すること

が可能となり、合金粒子や窒化粒子の耐酸化性を向上させることができる。例えば、表面までの距離が0.25mm以上、さらには5mm以上である領域が存在するような合金粒子であっても窒化することが可能となる。ただし、均質に窒化するためには、表面からの距離が15mmを超える部分が存在しないような寸法および形状の合金粒子を用いることが好ましい。

【0050】水素吸蔵処理は、水素ガス雰囲気中で熱処理することにより合金に水素を吸蔵させるものであり、このときの熱処理温度は350℃以下、特に100～300℃とすることが好ましく、温度保持時間は0.5～24時間、特に1～10時間とすることが好ましい。また、水素ガスの圧力は、0.1～10気圧、特に0.5～2気圧とすることが好ましい。

【0051】水素吸蔵の際の雰囲気は、水素ガスだけに限らず、水素ガスと不活性ガスとの混合雰囲気であってもよい。この場合の不活性ガスとしては、例えばHeまたはAr、あるいはこれらの混合ガスが好ましい。

【0052】窒化処理の前に水素吸蔵処理を行なった場合、窒化処理の際の保持温度を低くすることができ、350～650℃、特に400～550℃にて窒化が可能である。ただし、この際の温度は水素吸蔵処理の温度よりも高いことが好ましい。

【0053】なお、生産性を高くするために、水素吸蔵処理後、合金から水素を放出させずに続いて窒化処理を施すことが好ましい。この場合、合金中の水素は窒化処理の際の加熱により合金から放出されるので、窒化粒子中に水素は実質的に含まれない。

【0054】ただし、水素吸蔵処理後、合金から水素を放出させ、次いで窒化処理を施してもよい。この場合、水素を吸蔵している合金に減圧雰囲気中で熱処理を施すことにより、合金から水素を放出させることができる。この場合の熱処理温度は200～400℃とすることが好ましく、温度保持時間は0.5～2時間とすることが好ましい。また、圧力は $1 \times 10^{-2}$ Torr以下、特に $1 \times 10^{-3}$ Torr以下とすることが好ましく、Arガス雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0055】窒化粒子内の窒素原子分布を均一化するために、Ar雰囲気等の非酸化性雰囲気中で窒化粒子に熱処理を施すことが好ましい。この熱処理の際の温度は、合金粒子を窒化処理したときの温度よりも高くすることが好ましい。具体的には、窒化処理時の温度よりも20℃以上高く、かつ分解反応が進行しないように700℃程度以下とすることが好ましい。また、窒素原子分布をより均一にするためには、表面からの距離が30μmを超える領域の存在しない窒化粒子を用いることが好ましい。このような条件で熱処理を施すことにより、表面の窒素原子濃度と中心の窒素原子濃度の比率が0.80程度以上である窒化粒子とすることができる。なお、窒化粒子中の窒素原子分布は、EPMA等により確認するこ

とができる。

【0056】磁石粒子は窒化粒子を粉碎して製造されるので、窒化粒子の窒素原子分布を均一化することにより、窒素含有量の揃った磁石粒子、すなわち、保磁力の揃った磁石粒子が得られ、その結果、角形比の高い磁石が実現する。

#### 【0057】磁石粒子の製造方法および非磁性被覆の形成方法

次に、窒化粒子を粉碎して、ほぼ単結晶の磁石粒子とし、さらに磁石粒子に非磁性被覆を形成する。

【0058】微粉碎により得られる磁石粒子の平均粒子径は特に限定されず、所望の保磁力が得られるように用途に応じて適宜決定すればよく、通常は0.5～50μm程度とすればよい。非磁性被覆を形成すれば必ずしも単磁区となるような粒子径まで粉碎しなくても必要な保磁力が得られる。

【0059】本発明では、微粉碎工程と前記被覆工程とを、非水系溶媒中において連続して行なうか、あるいは、これらの工程を非酸化性雰囲気中において連続して行なう。これらのうちでは、非水系溶媒を用いる方法が簡単であり、しかも十分な効果が得られるため好ましい。

【0060】まず、非水系溶媒中において連続して微粉碎および非磁性被覆形成を行なう方法について説明する。

【0061】この方法では、めっき法により金属製の非磁性被覆を形成することができる。また、樹脂等の有機化合物からなる非磁性被覆も形成可能である。

【0062】めっき法を用いる場合、まず、窒化粒子を非水系溶媒中で湿式微粉碎し、磁石粒子とする。湿式粉碎の手段は特に限定されず、ボールミルや振動ミル等の通常的手段を用いればよい。次いで、磁石粒子を含むスラリーを粉碎機から取り出してめっき浴と混合し、めっき法により非磁性被覆を形成する。このめっき浴には、非水系溶媒を用いる。また、湿式微粉碎の際に用いる非水系溶媒は、前記めっき浴に溶解可能なものを選択する。なお、湿式微粉碎の際の溶媒としてめっき浴組成を用いてもよいが、この場合、通常、めっきに必要な液量および液性状となるようにめっき浴溶液を補正する。

【0063】湿式微粉碎の際に磁石粒子が気体と接触することがある場合には、非酸化性雰囲気中で湿式粉碎を行なうことが好ましい。この場合の非酸化性雰囲気とは、窒素やAr等の非酸化性ガス雰囲気、かつ酸素分圧が $10^{-3}$ Torr以下であることが好ましく、以下の記載においても同様である。

【0064】めっき法としては、電気めっき、無電解めっき、置換めっき等の各種方法を用いることができるが、均一で膜厚の揃った非磁性被覆が容易に形成できることから、電気めっき法を用いることが好ましい。

【0065】電気めっき法に用いるめっき浴は、非磁性

被覆構成元素の化合物を非水系溶媒に溶解したものである。前記化合物は特に限定されず、非水系溶媒に溶解可能な各種化合物、例えば、塩化物、硝化物、炭酸化物等の各種化合物を用いればよい。

【0066】めっき浴に用いる非水系溶媒は、非磁性被覆に用いる材料に応じて、それらの化合物が溶解可能な有機溶媒等から適宜選択すればよい。具体的には、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル等から選択すればよい。

【0067】また、微粉碎にも上記非水系溶媒を用いればよいが、さらに、これらに溶解可能なもの、例えば、キシレン、アセトン等も用いることができる。

【0068】電気めっきの条件は特に限定されず、電流密度、めっき浴温度等の各種条件は、形成する非磁性被覆に応じて適宜設定すればよい。また、電気めっき法に用いる装置は特に限定されず、例えば、「第9回最新の粉末冶金技術講座」（平成3年10月22～23日、東京理科大学）のテキストの記載に従い、粉末の電気めっきに好適な垂直型電気めっき装置や傾斜型電気めっき装置などを用いればよい。これらは、めっき浴中に攪拌翼を設けてメッシュ状の陰極上に粉末の懸濁層を形成したり、メッシュ状の陰極が回転して粉末を攪拌する構成を有し、粉末を構成する粒子の表面に電気めっき膜を均一に形成可能な電気めっき装置である。

【0069】非水系溶媒中において有機化合物からなる非磁性被覆を形成する場合、キレート樹脂を用いることが好ましい。この場合、非水系溶媒にキレート樹脂を溶解した溶液に磁石粒子を投入し、これをボールミル等の湿式粉碎机により粉碎する。粉碎後、加熱乾燥することにより、磁石粒子表面に樹脂被覆が形成される。溶液中のキレート樹脂は、磁石粒子表面のRやT等に結合するため、磁石粒子同士がキレート樹脂を介して結合されることは殆どなく、磁場配向の容易な磁石粉末が得られる。なお、樹脂を含まない非水系溶媒中で微粉碎して得られた分散液を、樹脂を溶解した非水系溶媒と混合して加熱乾燥してもよい。

【0070】この他、エポキシ樹脂等の各種熱硬化性樹脂により非磁性被覆を形成することもできる。この場合、乾燥時や硬化時の磁石粒子同士の結合を避けるために、流動層などを利用して加熱乾燥および硬化を行なうことが好ましい。

【0071】次に、微粉碎工程と被覆工程とを非酸化性雰囲気中において連続して行なう方法について説明する。この場合の非酸化性雰囲気は、前述した酸素分圧の非酸化性ガスで構成することが好ましい。この方法では、微粉碎工程を非酸化性雰囲気中において行なった後、磁石粒子を酸化性雰囲気にさらすことなく非磁性被覆を形成する。

【0072】この場合の微粉碎手段は特に限定されず、

アトライターや、ボールミル、ジェットミルなどにより乾式の粉碎を行なえばよい。

【0073】この場合の非磁性被覆形成方法には、気相成長法を好ましく用いることができる。気相成長法は、金属や無機化合物の非磁性被覆の形成に好適である。気相成長法としては、熱CVD、プラズマCVD等のCVD法や、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等のPVD法などから適宜選択すればよい。

【0074】スパッタリング法を用いる場合、前述した「第9回最新の粉末冶金技術講座」（平成3年10月22～23日、東京理科大学）のテキストに記載されているような粉末スパッタリング装置を用いることが好ましい。この装置は、内部にターゲットを設けた真空槽内に粉末を入れ、この真空槽を回転させながらスパッタリングを行なうものであり、磁石粒子表面に均一な厚さで非磁性被覆を形成することができる。

【0075】また、CVD法は、ステップカバレッジが高く、磁石粒子全表面にほぼ均一な厚さの非磁性被覆を形成することができるので好ましい。熱CVD法を用いる場合、例えば、加熱した皿状体の上に磁石粒子を載置し、前記皿状体を振動させたり回転させたりしながら熱CVDを行なえばよい。

【0076】熱CVDにより非磁性被覆を形成する場合、原料には非磁性被覆構成元素を含む各種揮発性化合物を用いればよい。

【0077】上記した気相成長法その他、機械的エネルギーにより非磁性被覆を形成することもできる。例えば、非磁性被覆構成元素を含有する非磁性被覆原料粒子と磁石粒子とを混合し、これらの粒子に機械的エネルギーを与えて融合させる。このとき、少なくとも磁石粒子の磁気特性が破壊されないように機械的エネルギーを与える。

【0078】このように機械的エネルギーを与える方法としては、被覆条件の制御および作業が容易で、しかも均質かつ均一な厚さの連続膜を形成でき、膜厚の制御が容易な点で、メカノフュージョンが好ましい。

【0079】本明細書においてメカノフュージョンとは、複数の異なる素材粒子間に機械的エネルギー、特に機械的歪力を加えて、メカノケミカル的な反応を起こさせる技術のことである。このような機械的な歪力を印加する装置としては、例えば、特開昭63-42728号公報等に記載されているような粉粒体処理装置があり、具体的には、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムなどが好適である。

【0080】メカノフュージョン被覆装置の一例を図1に示す。図1においてメカノフュージョン被覆装置7は、粉体を入れたケーシング8を高速回転させて粉体層6をその内周面81に形成すると共に、摩擦片91、かき取り片95をケーシング8と相対回転させ、ケーシ



グ8の内周面81にて、摩擦片91により粉体層6に圧縮や摩擦をかけ、同時にかき取り片95により、かき取りや分散、攪拌を行なうものである。

【0081】メカノフュージョンの際の各種条件は、非磁性被覆原料粒子の組成や目的とする非磁性被覆の構成に応じて適宜設定すればよいが、例えば上記の装置にて、混合時間は20～40分程度、ケーシング8の回転数は800～2000rpm程度、温度は15～70℃程度とし、その他の条件は通常のものとするればよい。また、非磁性被覆原料粒子の平均粒子径は、0.5～10μm程度とすることが好ましい。

【0082】このようなメカノフュージョンにおいて各種条件を適宜選択することにより、非磁性被覆形成と共に混在部を形成することが可能である。

【0083】なお、上記した各方法により非磁性被覆を形成した場合、磁石粒子が凝集することがあるが、樹脂ボンディッド磁石に適用する場合には必要に応じて解砕すればよく、非磁性被覆中に複数の磁石粒子が存在していてもよい。

【0084】以上に挙げた方法のように磁石粒子に直接非磁性被覆を形成する方法の他、非磁性金属のバインダ中に磁石粒子が分散されている金属ボンディッド磁石を粉砕する方法を用いても、非磁性被覆を有する磁石粒子を製造することができる。この場合、バインダが非磁性被覆となる。

【0085】粉砕される金属ボンディッド磁石の製造方法に特に制限はない。例えば、磁石粒子からなる磁石粉末とバインダ粒子からなるバインダの粉末とを混合して成形した後、熱処理すれば、磁石粒子をバインダにより結合することができ、金属ボンディッド磁石が得られる。

【0086】この方法を用いる場合、550℃以下、好ましくは500℃以下で磁石粒子を結合可能なバインダを用いる。また、バインダの粉末の平均粒子径は特に限定されないが、磁石粉末と均一に混合するためには、0.5～30μm程度とすることが好ましい。混合手段にも特に制限はなく、例えば、ライカイ機などを用いればよい。

【0087】磁石粉末とバインダの粉末との混合物中におけるバインダの粉末の含有率は特に限定されないが、バインダの粉末の含有率が低過ぎると成形性が悪くなり、粉砕したときに均一な非磁性被覆が得られにくくなり、含有率が高すぎると粉砕したときに非磁性被覆が厚くなりすぎるので、通常、2～25体積%とすることが好ましい。成形手段は特に限定されないが、通常、コンプレッション成形を行なう。成形時の圧力に特に制限はないが、通常、0.2～16t/cm<sup>2</sup>程度である。

【0088】なお、このような場合、金属ボンディッド磁石を粉砕して用いるため、金属ボンディッド磁石に異方性を付与する必要はないが、非磁性被覆中に複数の磁

石粒子を含む粉砕粉が得られる場合は、これら複数の磁石粒子の磁化容易軸方向が配向していることが好ましい。このように配向させるには、上記した成形を磁場中で行なえばよい。

【0089】バインダにより磁石粒子を結合するための熱処理温度は、550℃以下、好ましくは500℃以下とする。熱処理温度が550℃を超えると磁石粉末が分解してNが放出される速度が速くなり、磁気特性が低下する。熱処理温度は550℃以下であれば特に制限はなく、必要な粘度が得られるようにバインダの融点に応じて適宜選択すればよいが、150℃未満で溶融するバインダを用いた場合、実用的に十分な熱安定性が得られない。また、熱処理の際の温度保持時間は、10分～5時間程度とすることが好ましい。熱処理手段は特に限定されないが、加圧しながら加熱する手段が好ましく、例えば、ホットプレスやプラズマ活性化焼結(PAS)等が好ましい。

【0090】なお、バインダにより磁石粒子を結合する際にホットプレス等の加圧加熱手段を用いる場合、熱処理温度がバインダの融点以下であっても、すなわちバインダが溶融状態になっていなくても、金属ボンディッド磁石を形成することが可能である。

【0091】熱処理後、冷却する。なお、磁場中で冷却すれば、上記した磁場中成形による異方性化を良好に保つことができる。

【0092】金属ボンディッド磁石を製造する際には、鑄造法により成形を行なってもよい。鑄造法を用いる場合、溶湯状のバインダ中に磁石粉末が分散された流動体を鑄造により成形する。前記流動体を作製する方法に特に制限はない。例えば、バインダを溶融して溶湯状とし、この中に磁石粉末を投入して攪拌混合する方法を用いてもよく、あるいは、バインダの粉末と磁石粉末とを混合した後、加熱してバインダを溶融する方法を用いてもよい。

【0093】磁石粉末を溶湯状バインダ中に投入する方法を用いる場合、磁石粉末とバインダとを攪拌混合する手段に特に制限はなく、例えば、バインダと反応しない材質(ステンレス等)のインペラにより攪拌する方法などを用いることができる。

【0094】流動体中のバインダの含有率は特に限定されないが、バインダの含有率が低過ぎると成形性が悪くなり、粉砕したときに均一な非磁性被覆が得られにくくなり、含有率が高すぎると粉砕したときに非磁性被覆が厚くなりすぎるので、通常、バインダの含有率を10～40体積%とすることが好ましい。

【0095】また、上記流動体を作製後、必要に応じてバインダの一部を除去してもよい。磁石粉末をバインダ中に均一に分散するためには一定量以上のバインダが必要とされるが、板状などの比較的単純な形状の金属ボンディッド磁石を製造する場合、成形時に高い流動性は必

要とされないため、バインダ量は少なくてもよい。樹脂ボンディッド磁石製造に用いる場合には、金属ボンディッド磁石の形状は単純な塊状や板状であってよい。十分な量のバインダを用いて分散した後、バインダの一部を除去しても成形可能であり、これにより非磁性被覆の厚さを薄くできる。非磁性被覆の厚さを薄くできれば、樹脂ボンディッド磁石を形成する際に磁石粒子の充填率を高くすることができ、しかも成形性は低下しない。バインダの一部を除去する方法としては、例えば濾過や遠心分離などが好ましく、また、減圧下で加熱してバインダを蒸発させる方法を用いてもよい。

【0096】溶湯状バインダと磁石粉末からなる流動体は、鋳型中において冷却されて凝固するが、バインダの凝固する温度が磁石粉末のキュリー温度以下である場合、磁場中で凝固させれば磁石粒子の磁化容易軸を配向させることができ、異方性金属ボンディッド磁石を得ることができるので、上記したように非磁性被覆中に複数の磁石粒子が含有される場合に磁気特性の向上が可能である。

【0097】分散および鋳造する際の流動体の温度は、550℃以下、好ましくは500℃以下とする。この限定の理由は、上記したようにNの放出を抑えるためである。流動体の温度は550℃以下であれば特に制限はなく、鋳造に必要とされる粘度が得られるようにバインダの融点に応じて適宜選択すればよいが、150℃未満で溶融するバインダを用いた場合、実用的に十分な熱安定性が得られない。

【0098】これらの方法により製造された金属ボンディッド磁石を粉砕する方法に特に制限はなく、例えば、ディスクミルやアトライター等により粉砕すればよい。粉砕により、非磁性金属のバインダを非磁性被覆として有する磁石粒子が得られる。なお、非磁性被覆中に1個の磁石粒子が含まれるように粉砕することが好ましいが、前述したように複数の磁石粒子が含まれていてもよい。

【0099】本発明では、非磁性被覆形成後、必要に応じて非磁性被覆の一部を除去してもよい。非磁性被覆は磁石粒子の酸化を防止し、また、磁石粒子の表面欠陥を修復する作用をもてばよいので、これらに必要とされる厚さを超える領域の非磁性被覆を除去すれば、保磁力向上効果を維持したままさらに磁気特性を向上させることが可能となる。特に、上記した非磁性被覆形成方法のうち、金属ボンディッド磁石を粉砕する方法を用いる場合、非磁性被覆が厚くなり易いので、この方法は有効である。

【0100】非磁性被覆の一部を除去する方法は特に限定されないが、非磁性被覆を有する磁石粒子をアルカリ性溶液や酸性溶液により洗浄する方法が好ましい。

【0101】なお、微粉砕工程および被覆工程のいずれか一方を非酸化性雰囲気中において他方を非水系溶媒中

において行なってもよい。この場合、微粉砕工程から被覆工程に移行する際に磁石粒子を非酸化性雰囲気中に保持し、磁石粒子表面の酸化を防止する。また、微粉砕工程を非水系溶媒中で行ない、被覆工程に移行するまでの間、磁石粒子を非酸化性雰囲気中に保持し、次いで、非水系溶媒中で被覆工程を行なってもよい。

【0102】以上では粗粉砕工程→窒化工程→微粉砕工程→被覆工程の順で行なう場合について説明したが、微粉砕工程と被覆工程とを非水系溶媒中で連続して行なう場合以外には、粗粉砕工程→微粉砕工程→窒化工程→被覆工程の順で行なってもよい。この場合、粗粉砕工程により得た合金粒子を微粉砕工程により合金微粒子とし、この合金微粒子を窒化工程により窒化し、磁石粒子を製造する。そして、微粉砕工程と被覆工程とは、非酸化性雰囲気中または非水系溶媒中で行なう。各工程をこのような順序で行なう場合、微粉砕工程から窒化工程に移行する際に合金微粒子を非酸化性雰囲気中に保持し、かつ、窒化工程から被覆工程に移行する際に磁石粒子を非酸化性雰囲気中に保持する。

#### 【0103】樹脂ボンディッド磁石の製造方法

上記のようにして製造された非磁性被覆を有する磁石粒子は、通常、樹脂バインダ中に分散されて樹脂ボンディッド磁石とされる。

【0104】樹脂ボンディッド磁石の製造は、通常の方法に従って行なえばよい。すなわち、非磁性被覆を有する磁石粒子と樹脂バインダとを混合後、成形し、必要に応じて熱処理を施す。

【0105】成形方法に特に制限はなく、コンプレッション成形を用いるコンプレッションボンディッド磁石およびインジェクション成形を用いるインジェクションボンディッド磁石のいずれであってもよい。

【0106】用いるバインダに特に制限はなく、公知の樹脂ボンディッド磁石に利用される各種樹脂を用いればよい。例えば、コンプレッションボンディッド磁石の場合は各種硬化剤を用いたエポキシ樹脂等の各種熱硬化性樹脂を、また、インジェクションボンディッド磁石の場合はポリアミド樹脂等の各種熱可塑性樹脂を用いればよい。なお、混合時のバインダの状態には特に制限はない。

【0107】磁石粒子とバインダとの混合方法に特に制限はなく、水平回転円筒型混合機、正立方体型混合機、縦形二重円錐型混合機、V型混合機、鋤板混合機、らせん混合機、リボン混合機、衝撃回転混合機等のいずれを用いてもよい。コンプレッション成形あるいはインジェクション成形の条件に特に制限はなく、公知の条件から適宜に選択すればよい。

【0108】なお、樹脂ボンディッド磁石には、上記した磁石粒子およびバインダに加え、必要に応じて潤滑剤、カップリング剤、可塑剤、酸化防止剤等が含有されていてもよい。

【0109】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げる。

【0110】【実施例1】

＜合金粒子の製造＞まず、高周波誘導加熱により、原子比組成が10.9Sm-89.1Feである母合金インゴットを作製した。この母合金インゴットはTh<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型の菱面体晶構造の結晶粒を有し、平均結晶粒径は約300μmであった。なお、結晶構造はX線回折法により確認した。

【0111】次に、母合金インゴットに溶体化処理を施した。溶体化処理は、Arガス雰囲気中にて1150℃で16時間行なった。

【0112】溶体化処理後、母合金インゴットを平均粒子径20μmまで粉砕し、合金粒子とした。

【0113】＜窒化粒子の製造＞次に、合金粒子に窒化処理を施し、窒化粒子を製造した。窒化粒子の窒素含有量は14原子%であった。窒化処理は、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中にて450℃で10時間熱処理することにより行なった。

【0114】＜磁石粒子の製造＞次に、以下に示す各方法により、窒化粒子を微粉砕して磁石粒子とし、さらに磁石粒子表面に非磁性被覆を形成した。

【0115】非水系溶媒中における微粉砕および非磁性被覆形成

まず、窒化粒子をキシレンおよびジメチルホルムアミドと混合して分散液を調製し、この分散液をボールミルに入れ、平均粒子径4μmまで粉砕した。ボールミルの容器中には窒素ガスを充填し、容器を密閉した。容器中の酸素分圧は10<sup>-4</sup>Torr以下とした。次いで、分散液をボールミルから取り出してめっき浴と混合し、前述した傾斜型電気めっき装置を用いて電気めっき法により非磁性被覆を形成した。めっき浴には、CuCl<sub>2</sub>のジメチルホルムアミド溶液を用いた。上記分散液混合後のCuCl<sub>2</sub>の濃度は、0.15mol/lであった。めっき浴温度は30℃、電流密度は0.5A/dm<sup>2</sup>とした。

【0116】このようにして形成されたCu被覆は平均厚さ20nmであり、磁石粒子の全表面を覆っていた。この磁石粒子からなる粉末をサンプルNo. 1とした。

【0117】また、めっき浴にCrCl<sub>3</sub>のアセトニトリル溶液（混合後の濃度は0.1mol/l）を用い、その他は上記と同様にして、磁石粒子表面に平均厚さ20nmのCr被覆を形成した。この磁石粒子からなる磁石粉末をサンプルNo. 2とした。

【0118】非酸化性雰囲気中における微粉砕および非磁性被覆形成

上記窒化粒子を酸素分圧10<sup>-5</sup>Torr以下の窒素ガス雰囲気中で、ジェットミルにより平均粒子径3μmまで微粉砕して磁石粒子とした。そして、前記雰囲気を保持したまま、内部にスパッターターゲットを設けた真空槽内に磁石粒子を入れ、真空槽内を10<sup>-9</sup>Torr以下まで排気した。次いで、Arガスを導入して真空槽内を10<sup>-2</sup>Torrとし、真空槽を回転させながらスパッターを行なった。ターゲットにはInを用いた。このようにして形成されたIn被覆は平均厚さ10nmであり、磁石粒子の全表面を覆っていた。この磁石粒子からなる粉末をサンプルNo. 3とした。

【0119】比較のために、上記窒化粒子を、酸素分圧10<sup>-2</sup>Torrの窒素ガス雰囲気中で平均粒子径3μmまで粉砕して、磁石粒子を製造した。この磁石粒子からなる磁石粉末をサンプルNo. 4とした。このサンプルNo. 4を、オージェ分光分析したところ、磁石粒子表面から10～20nmの深さまでの酸素強度が磁石粒子中央付近の酸素強度の10倍以上高かった。

【0120】これらのサンプルの保磁力iHcおよび飽和磁化4πIsをVSMにより測定した。また、これらのサンプルの酸素含有量をガス分析により測定した。これらは、サンプル製造直後と、200℃の空気中に1時間放置した後に測定した。結果を下記表1に示す。

【0121】

【表1】

サンプル No.	製造直後			200℃, 1hr放置後		
	iHc (kOe)	4πIs (kG)	酸素含有量 (ppm)	iHc (kOe)	4πIs (kG)	酸素含有量 (ppm)
1	8.5	13.5	2000	8.2	13.3	2800
2	8.0	13.5	1800	8.0	13.4	2400
3	10.0	14.0	1500	9.5	13.8	2300
4 (比較)	8.0	12.5	8000	2.5	10.5	32500

【0122】表1に示される結果から、本発明の効果が明らかである。

【0123】【実施例2】

＜樹脂ボンディッド磁石の製造＞実施例1で製造した各磁石粉末サンプルを用いて樹脂ボンディッド磁石を作製した。

【0124】まず、エポキシ樹脂の粉末を有機溶剤に溶解し、さらに磁石粒子を前記有機溶剤中に投入して攪拌し、スラリーとした。このスラリーを、スプレードライヤーにより乾燥させ、磁石粒子をエポキシ樹脂で被覆した。具体的には、8 kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で噴射されている窒素ガス中に前記スラリーを吐出し、前記スラリー1 kgに対し5 0m<sup>3</sup>/10minの流量の窒素ガスで乾燥させた。

【0125】次いで、磁石粒子をコンプレッション成形し、さらに熱硬化を行なって、樹脂ボンディッド磁石を得た。

【0126】これらの樹脂ボンディッド磁石について保磁力の測定を行なったところ、用いた磁石粒子に応じた保磁力を示した。

【0127】

【発明の効果】本発明では、磁石粒子表面における酸化層の生成を防ぎ、かつ磁石粒子表面に非磁性被覆を形成するため、保磁力が高く、しかもその経時劣化の小さい磁石粒子が実現する。

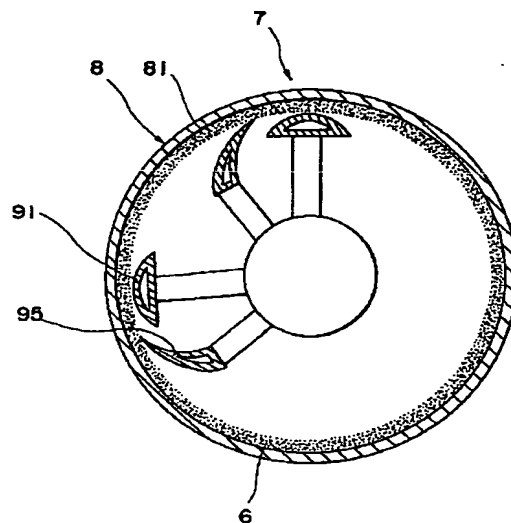
【図面の簡単な説明】

【図1】磁石粒子表面に非磁性被覆を形成する際に用いるメカノフュージョンによる被覆装置の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 6 粉体層
- 7 メカノフュージョン被覆装置
- 8 ケーシング
- 91 摩擦片
- 95 かき取り片

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H 0 1 F 41/02

// C 2 3 C 8/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 8019-5E

7516-4K